

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 janvier 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/07902 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **B05D 7/14**

Pelloutier, F-92110, Clichy (FR). **POMMIER, Nicolas** [FR/FR]; 17, rue Bonnet, F-92110, Clichy (FR). **CHARPENTIER, Anne** [FR/FR]; 53, rue de St. Germain, F-95240, Corneilles en Parisis (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/02376

(22) Date de dépôt international : 20 juillet 2001 (20.07.2001)

(74) Mandataires : **EIDELSBURG, Albert** etc.; Cabinet Flechner, 22, Avenue de Friedland, F-75008 Paris (FR).

(25) Langue de dépôt : français

(81) États désignés (national) : BR, JP, US.

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30) Données relatives à la priorité :

0009716 25 juillet 2000 (25.07.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COVENTYA** [FR/FR]; 51, rue Pierre, F-92110 Clichy (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DUPRAT, Jean-Jacques** [FR/FR]; 20, rue des 3 Abbés, F-93700 Drancy (FR). **THIERY, Lionel** [FR/FR]; 20, rue Fernand

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: ANTICORROSIVE BLACK COATING ON ZINC ALLOY AND METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre : COUCHE NOIR ANTICORROSIVE SUR UN ALLIAGE DE ZINC ET SON PROCÉDE DE PREPARATION

(57) Abstract: The invention concerns a method for depositing an anticorrosive black coating on a zinc alloy which consists in treating the zinc alloy in a first step with an aqueous acid solution of Cr³⁺ containing one or several complexing agents and in treating the resulting passivated zinc alloy in a second step with an aqueous suspension containing organic polymers and anticorrosive metal oxides and black pigments. The invention also concerns a black anticorrosive coating with two layers on a zinc alloy, the first layer of the anticorrosive coating having a weight (in Cr) of 1 to 4 mg/dm².

(57) Abrégé : Procédé de dépôt d'une couche noire anticorrosive sur un alliage de zinc qui consiste à traiter l'alliage de zinc dans une première étape du procédé par une solution aqueuse acide de Cr³⁺ contenant un ou plusieurs agents complexants et à traiter l'alliage de zinc ainsi passivé dans une deuxième étape du procédé par une suspension aqueuse contenant des polymères organiques et des oxydes métalliques anticorrosifs et des pigments noirs. L'invention vise aussi une couche anticorrosive noire à deux strates sur un alliage de zinc, la première strate de la couche anticorrosive ayant un poids (en Cr) de 1 à 4 mg/dm².

WO 02/07902 A2

Couche noire anticorrosive sur un alliage de zinc et son procédé de préparation.

L'invention concerne une couche anticorrosive noire formée de deux strates sur un alliage de zinc et un procédé de préparation de cette
5 couche anti-corrosive.

Pour les protéger de la corrosion, on revêt des surfaces métalliques, par exemple des surfaces en acier, d'un alliage de zinc (par exemple Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Mn). Le dépôt de zinc allié peut ensuite être protégé par une couche de chromatisation. Celle-ci peut être obtenue en
10 traitant le dépôt de zinc allié par une solution contenant du Cr^{6+} . Mais l'utilisation de solutions contenant du Cr^{6+} n'est plus souhaitée pour des raisons de toxicité et de protection de l'environnement. Le brevet US-A 5 415 702 propose en substitution de traiter un alliage de zinc/nickel ou zinc/fer par une solution acide renfermant des ions Cr^{3+} et des ions phosphates. La
15 surface ainsi revêtue de chromate peut être mise en contact avec une solution de silicate de métal alcalin. Finalement dans un autre stade opératoire, on peut déposer sur la couche de silicate ainsi obtenue, un revêtement organique (par exemple une peinture).

Ce procédé présente les inconvénients suivants : la protection
20 face à la corrosion d'une couche préparée par ce procédé sur un alliage de zinc/fer n'est pas suffisante par rapport à celle d'une couche préparée par ce procédé sur un alliage zinc/nickel. En outre, la protection face à la corrosion d'une couche préparée par ce procédé sur un alliage de zinc/fer est défectueuse après un chauffage d'une heure au-delà de 150°C (choc thermique). Enfin, il peut se produire en raison du revêtement à base de
25 silicate après un certain temps, des traces blanches très peu souhaitées en surface. De plus, la surface préparée par ce procédé présente une adhérence

insuffisante pour une peinture ultérieure.

La présente invention vise à surmonter les inconvénients de l'état de la technique, à améliorer encore la protection des alliages de zinc vis-à-vis de la corrosion, et à procurer notamment une couche noire anticorrosive sur des alliages de zinc qui présentent après un chauffage d'une heure jusqu'à 120°C ou jusqu'à 150°C ou dans certains cas au-delà (choc thermique) et un essai au brouillard salin suivant la norme DIN 50 021 une résistance à la corrosion supérieure à 200 h. L'invention vise en outre à donner à la couche anticorrosive un aspect noir uniforme non altérable au cours du temps.

Le procédé suivant l'invention est caractérisé en ce qu'il consiste à traiter l'alliage de zinc dans une première étape par une solution aqueuse acide de Cr^{3+} , contenant un agent complexant ou plusieurs agents complexants, et à traiter l'alliage de zinc ainsi passivé dans une deuxième étape du procédé par une solution aqueuse contenant un polymère organique, un oxyde métallique anticorrosif et éventuellement un pigment noir. Le revêtement anticorrosion réalisé sur un alliage de zinc suivant l'invention est constitué d'une superposition de deux couches individuelles, préparées selon un procédé suivant l'invention, la première couche ayant un poids de couche (exprimé en Cr) de 1 à 4 mg/dm².

Le procédé décrit suivant l'invention est constitué de deux étapes. Dans la première étape, le dépôt de zinc allié est traité par une solution aqueuse acide de Cr^{3+} exempte de Cr^{6+} renfermant un ou plusieurs agents complexants. Le dépôt est ainsi passivé. La durée de traitement va de 20 à 400 secondes. Une durée de traitement préférée est comprise entre 60 et 240 secondes. Dans une deuxième étape du procédé, l'alliage de zinc passivé, rincé et égoutté, est traité par une suspension aqueuse renfermant des polymères organiques, des oxydes métalliques anticorrosifs et éventuellement des pigments noirs. La durée de traitement va de 5 à 120 secondes. Finalement, on peut sécher l'alliage de zinc ainsi traité dans de l'air chaud (par exemple entre 50 et 75°C, de préférence à 70°C).

Le pH de la solution acide de Cr^{3+} sera compris entre 1 et 4, de préférence entre 1 et 3. Le réglage du pH s'effectue de préférence à l'aide d'acides minéraux comme HNO_3 , H_2SO_4 , HCl ou H_3PO_4 .

Le traitement de l'alliage de zinc par la solution de passivation et

par la suspension peut être effectué de différente manière, par exemple par immersion, par projection, à la brosse ou au rouleau. L'application par immersion sera utilisée préférentiellement. La température de la solution de Cr^{3+} utilisée dans la première étape du procédé est comprise entre 20 et 80°C, de préférence entre 25 et 60°C ; la température de la suspension aqueuse utilisée dans la deuxième étape du procédé est comprise entre 15 et 35°C, de préférence entre 20 et 30°C.

Le chrome trivalent peut être introduit dans la solution sous la forme de sels de chrome trivalents, comme par exemple $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, l'acétate de chrome (III) ou sous forme de sulfate de chrome trivalent (sulfate de chrome "pur" ou sulfate de chrome et d'autres cations comme par exemple $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Suivant une autre possibilité, on peut préparer une solution de Cr^{3+} à partir d'une solution de Cr^{6+} avec addition d'un acide minéral en présence d'un agent réducteur comme par exemple le formaldéhyde ou l'hydrogénosulfite de sodium. La limite inférieure de la teneur en chrome de la solution (exprimée en Cr^{3+}) est de 1 g/l (ce qui correspond à 0,02 mol/l), de préférence de 5 g par litre (ce qui correspond à 0,1 mol/l) ; la limite supérieure de la teneur en chrome (III) de la solution est de 30 g/l (ce qui correspond à 0,58 mol/l), mais de préférence de 20 g/l (ce qui correspond à 0,38 mol/l).

Pour complexer les ions Cr^{3+} et réguler ainsi la précipitation de l'hydroxyde de chrome III à la surface de la pièce pendant l'opération de conversion, la solution contient un ou plusieurs agents complexants tels que phosphates, hypophosphites, sels d'acides organiques (par exemple l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide tartrique, l'acide malonique, l'acide maléique, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide aminoacétique, l'acide iminodiacétique) ou de l'urée.

Les phosphates seront utilisés de façon préférentielle parce qu'ils favorisent particulièrement la formation d'une couche de conversion foncée. Les phosphates agissent en tant que "réservoir de protons", ces protons permettent d'activer et de maintenir le processus de passivation du dépôt de zinc allié. Les phosphates seront incorporés par exemple sous la forme de Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 ou sous la forme d'acide phosphorique. Les phosphates peuvent être présents pour une concentration minimale dans la solution (exprimée en PO_4^{3-}) de 10 g/l (ce qui correspond à 0,01 mol/l), de

préférence de 15 g/l (ce qui correspond à 0,15 mol/l). La limite supérieure de la concentration en phosphate dans la solution est de préférence de 44 g/l (ce qui correspond à 0,42 mol/l), notamment de préférence de 25 g/l (ce qui correspond à 0,26 mol/l).

5 De l'hypophosphite peut être ajouté (par exemple sous forme d'hypophosphite de métal alcalin comme NaH_2PO_2 ou sous forme d'acide hypophosphoreux), seul ou de préférence avec des phosphates. Un effet avantageux de l'hypophosphite réside dans le fait qu'il retarde la précipitation de l'hydroxyde de chrome dans la solution à la surface de l'alliage de zinc
10 jusqu'à un pH de 4,5. Sans addition d'hypophosphite, l'hydroxyde de chrome précipite dès un pH de la solution de 3,0. La concentration minimale d'hypophosphite (exprimée en H_2PO_2^-) est de 0,08 mol/l, et préférentiellement de 0,23 mol/l. La limite supérieure de la concentration en hypophosphite est de 0,65 mol/l et préférentiellement 0,5 mol/l et plus préférentiellement 0,45
15 mol/l.

Les autres agents complexants mentionnés peuvent être incorporés à hauteur de 0,025 mol/l à 0,6 mol/l avec une préférence notamment pour l'intervalle comprise entre 0,06 et 0,2 mol/l. Il est préférable de les utiliser en même temps que des phosphates et/ou de l'hypophosphite.

20 On peut encore améliorer la protection vis-à-vis de la corrosion ainsi que l'uniformité de la teinte noire par l'addition d'ions des éléments fer, molybdène, cobalt et/ou nickel à la solution de Cr^{3+} . Les quantités à ajouter peuvent être par exemple comprises entre 0,001 mol/l et 0,1 mol/l.

La protection vis-à-vis de la corrosion et l'adhérence de la
25 couche de finition peuvent être améliorées en incorporant dans la solution de passivation du dioxyde de silicium sous forme de particules colloïdales comme par exemple la dispersion Ludox AM30 commercialisée par la société Du Pont. La quantité incorporée pourra être comprise entre 0,07 mol/l et 1,3 mol/l.

30 La couche de passivation ou 1^{ère} strate a une épaisseur comprise entre 0,5 et 5 μ et de préférence, entre 0,5 μ et 1,5 μ

La suspension aqueuse utilisée dans la deuxième étape du procédé renferme des polymères organiques, des oxydes métalliques anticorrosifs et éventuellement des pigments noirs.

35 Les polymères organiques utilisés sont du type copolymère

acrylique, méthacrylique ou résines vinyliques. Ce sont des polymères de l'ester de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique et ils peuvent avoir comme constituant alcoolique un groupe alcoyle non substitué ou substitué par des groupes fonctionnels, par exemple un groupe méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle et hexyle et leurs isomères et homologues supérieurs, 2-éthylhexyle, phénoxyéthyle, hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, caprolactone-hydroxyéthyle ou diméthylaminoéthyle. Les copolymères d'acrylate disponibles dans le commerce sont par exemple le Lugalvan DC de la société BASF ou le Carboset 560 de la société BF Goodrich.

Comme polymères organiques, on peut utiliser en outre des cires de polyéthylène (sous la forme d'une émulsion, par exemple, le Polygène PE de la société BASF ou le Luciwax EN 41 de la société Morton). Les cires augmentent avantageusement la résistance à l'usure des surfaces et permettent d'obtenir suivant la cire utilisée des propriétés de glissement avantageuses comme un coefficient de frottement bas compris entre 0,08 et 0,18. L'utilisation de cires appropriées dans la suspension permet d'obtenir des valeurs de coefficient de frottement constantes à $\pm 0,03$.

La quantité de polymères organiques ajoutés (exprimée respectivement en matière sèche) est au total de 5 à 150 g/l, de préférence de 10 à 100 g/l. Une combinaison de 5 à 90 g/l de copolymère d'acrylate ou de méthacrylate et de 1 à 60 g/l de cire de polyéthylène s'est avérée très favorable.

Comme oxydes métalliques anticorrosifs, on peut utiliser du dioxyde de silicium, du dioxyde de titane, du dioxyde de zirconium, et/ou des oxydes de terres rares comme de l'oxyde de cérium ou La_2O_3 ou Y_2O_3 ou Pr_6O_{11} . Ces oxydes métalliques sont utilisés de préférence sous la forme d'une suspension aqueuse de nanoparticules. La concentration des oxydes métalliques (rapportée à la matière solide) dans la suspension aqueuse utilisée dans la deuxième étape du procédé est de préférence de 20 à 60 g/l avec notamment une préférence pour l'intervalle entre 30 et 45 g/l. Les oxydes métalliques sont fixés par les polymères organiques. L'introduction des substances minérales dans la couche anticorrosive sous cette forme a, par rapport au traitement connu par des solutions de ces substances (par exemple des solutions de silicate de sodium) l'avantage d'améliorer la

protection vis-à-vis de la corrosion et de maintenir la couleur noire uniforme de la couche anticorrosive au cours du temps.

L'aspect noir uniforme de la couche anticorrosive peut être encore renforcé par addition de pigments de noir de carbone (par exemple 5 Derussol P130 de la société Degussa) ou d'autres pigments mais tels que le Noir Sanodal commercialisé par la société Clariant dans la suspension aqueuse utilisée au cours de la deuxième étape du procédé. De préférence, la concentration en pigments de noir de carbone dans la suspension aqueuse est comprise entre 5 et 20 g/l.

10 La couche de friction ou deuxième strate déposée au deuxième stade a une épaisseur de 0,5 à 5 μ et de préférence de 0,5 à 2,5 μ . La couche anticorrosive a ainsi en tout une épaisseur comprise en général entre 1 μ et 5 μ et de préférence entre 1 μ et 4 μ .

La couche anticorrosive réalisée en deux étapes selon le 15 procédé suivant l'invention qui vient d'être décrit sur des surfaces métalliques zinguées a un poids de couche dans la première strate (exprimé en Cr) de 0,5 à 4 mg/dm². Pour déterminer ce poids on dissout la couche de chrome formée (première strate) sur la surface métallique zinguée après la première étape du procédé (passivation) par de l'acide chlorhydrique à 10 % et on détermine la 20 teneur en chrome au moyen d'une spectroscopie d'absorption atomique. La deuxième strate de la couche anticorrosive est constituée d'oxydes métalliques anticorrosifs, de pigments noirs et, le cas échéant, d'autres additifs incorporés dans des polymères organiques. Un avantage de cette couche anticorrosive suivant l'invention réside dans l'absence de Cr⁶⁺ et dans 25 une résistance à la corrosion après un chauffage d'une heure à 120°C ou à 150°C, et une résistance au brouillard salin suivant la norme DIN 50 021 de 200 h et parfois bien au-delà.

L'invention est décrite plus précisément à l'aide des exemples suivants :

30

Exemple 1

On dissout 19 g de CrO₃ dans environ 250 ml d'eau. On y ajoute très lentement 11 g de H₂SO₄ à 96 %. On y ajoute ensuite 60 g d'H₃PO₄ à 85 % et on complète par de l'eau à 1 l de solution en tout. La température de 35 la solution s'élève à 65°C environ. La solution est maintenue sous agitation,

on ajoute alors avec précaution du formaldéhyde jusqu'à ce que la couleur vire au jaune vert. On refroidit à 25°C environ. A cette solution de Cr^{3+} on ajoute par litre 30 g d'hypophosphite de sodium et ensuite 20 g d'acide citrique. Le pH est ajusté à 2,7 par une solution de NaOH à 50 % et le mélange est maintenu à une température de 25°C.

La suspension aqueuse permettant de réaliser la seconde couche est constituée de 90 g/l d'une dispersion colloïdale à 44 % de particules de dioxyde de silicium dans l'eau (Ludox AS 40 de la société Du Pont), de 50 g/l d'un copolymère acrylique à 27 % (Carboset 560 de la société BF Goodrich) et de 70 g/l d'un copolymère acrylique greffé éthylénique (Lugalvan DC de la société BASF). Pour renforcer l'aspect noir de la surface traitée par la suspension, on introduit comme pigment noir dans la solution aqueuse 50 g/l d'une dispersion de noir de carbone à 20 % (Derussol P 130 de la société Degussa).

On revêt des plaques d'acier standard de 100 mm x 70 mm d'une manière classique d'un alliage de zinc/fer (Fe 0,5 %), on les active dans une solution d'acide nitrique à 5 ml/l, puis après rinçage on les plonge pendant 180 secondes environ dans la solution de Cr^{3+} (température de la solution 25°C), on les rince, on les égoutte dans un courant d'air (température ambiante), on les trempe pendant 30 secondes environ dans la suspension aqueuse et on les sèche pendant 15 minutes environ dans un courant d'air chaud (70°C). L'aspect des plaques est alors noir uniforme. La teneur en chrome de la couche anticorrosion est (avant le traitement par la suspension aqueuse) de 2 mg/dm². On porte les plaques d'acier ainsi traitées pendant 1 h à 150°C (choc thermique) et on les soumet ensuite à un essai au brouillard salin suivant la norme DIN 50 021. On observe une apparition de rouille blanche après 300 h.

Exemple 2

On dilue 60 g d'une solution de nitrate de chrome (teneur en chrome 11,5 %) dans 200 ml d'eau. On y ajoute 20 g d'acide phosphorique à 85 %, 0,3 g d'acide nitrique à 69 %, et 75 g de dispersion de silice colloïdale type Ludox AM 30 et on ajuste le volume à 1 litre avec de l'eau. On règle le pH entre 1,5 et 1,6 à l'aide d'une solution de NaOH à 50 %.

On revêt d'une manière classique des plaques d'acier standard

de 100 mm x 70 mm d'un alliage de zinc/nickel (Ni 12 à 15 %), on les trempe pendant 90 secondes environ dans la solution de Cr^{3+} (température de la solution 25°C), on les rince, on les égoutte dans un courant d'air (température ambiante), on les trempe pendant 30 secondes environ dans la suspension aqueuse (de l'exemple 1) et on les sèche pendant 10 minutes environ dans un courant d'air chaud (70°C). Les plaques d'acier présentent un aspect noir uniforme. La teneur en chrome de la couche anticorrosion est (avant le traitement par la suspension aqueuse) $> 2 \text{ mg/dm}^2$. Les plaques d'acier ainsi traitées sont portées pendant 1 h à 120°C (choc thermique) et soumises ensuite à un essai au brouillard salin suivant la norme DIN 50 021. Les pièces ne présentent pas de rouille blanche après 240 heures et pas de rouille rouge après 800 heures.

Exemple 3

La solution de Cr^{3+} est constituée de 55 g/l de Chromitan (marque de fabrique) (sel à base de sulfate de chrome (III)), ce qui correspond à une teneur en Cr^{3+} de la solution de 9,35 g/l, de 25,5 g/l d' H_3PO_4 , de 30 g/l d'hypophosphite de sodium, de 20 g/l d'acide citrique et de 0,9 g/l d' HNO_3 , le pH de la solution est ajusté à 2,5 à l'aide d'une solution de NaOH 20%.

La suspension aqueuse permettant de réaliser la seconde couche est constituée de 90g/l d'une dispersion colloïdale à 44% de particules de dioxyde de silicium dans l'eau (Ludox AS40 de la société Du Pont), de 50g/l d'un copolymère acrylique à 27% (Carboset 560 de la société BF Goodrich) et de 70g/l d'un copolymère acrylique greffé éthylénique (Cugalvan DC de la société BASF)

On revêt d'une manière classique des plaques d'acier standard de 100 mm x 70 mm d'un alliage de zinc/fer (Fe 0,5 %), on les nettoie, on les plonge pendant 240 secondes environ dans la solution de Cr^{3+} (température de la solution 25°C), on les rince, on les égoutte dans un courant d'air (température ambiante), on les trempe pendant 30 secondes environ dans la suspension aqueuse décrite ci-dessus et on les sèche pendant 15 minutes environ dans un courant d'air chaud (70°C). L'aspect des plaques est alors noir uniforme. La teneur en chrome de la couche anticorrosion est (avant le traitement par la suspension aqueuse) supérieure à 2 mg/dm^2 . On porte les

plaques d'acier ainsi traitées pendant 1 h à 120°C (choc thermique) et on les soumet ensuite à un essai au brouillard salin suivant la norme DIN 50021. Les pièces ne présentent pas de rouille blanche après 320 heures.

5 Exemple 4

On dissout 45 g (correspondant à une teneur en Cr^{3+} de 7,65 g) de Chromitan (marque de fabrique) (sel à base de sulfate de chrome (III)) dans 500 ml d'eau; et on amène le pH au-dessus de 5 par addition d'une solution à 20% de NaOH. A cette solution on ajoute 45 g d'hypophosphite de sodium et 54 g d'acide phosphorique à 85 % et on complète la solution à 1 l par de l'eau.

On filtre la solution sur un papier filtre ayant un diamètre de pore de 100 μm et on la porte pendant 2 h à 60°C. On règle le pH entre 2,3 et 2,5 par une solution de NaOH à 50 %. A cette solution on ajoute 1 g de sulfate de cobalt $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

On revêt de manière classique des plaques d'acier standard de 100 mm x 70 mm d'un alliage de zinc/fer (Fe 0,5 %), on les active dans une solution d'acide nitrique à 5 ml/l, on les trempe pendant 60 secondes environ dans la solution de Cr^{3+} (température de la solution 25°C), on les rince et on les égoutte dans un courant d'air (température ambiante). L'aspect des plaques est alors noir uniforme. La teneur en chrome de la couche anticorrosion est supérieure à 2 mg/dm^2 .

On plonge les plaques d'acier ainsi traitées pendant 30 secondes environ dans la suspension aqueuse (exemple 1) et on les sèche pendant 15 minutes environ dans un courant d'air chaud (70°C), on les porte pendant 24 h à 120°C (choc thermique) et on les soumet ensuite à un essai au brouillard salin suivant la norme DIN 50021. Après 300 h, on n'observe pas de rouille blanche.

30 Exemple 5

On dissout 100 g de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dans 200 ml d'eau. On dissout 20 g de NaOH dans 100 ml environ et on les y ajoute. On porte à 80°C pendant 1 h. Après refroidissement à 25°C environ, on ajoute 20 g d'hypophosphite de sodium, 20 g d'acide citrique, 15 g d'acide phosphorique à 85 %, 0,6 g d'acide nitrique à 69 % et 100 g de dispersion de silice type

Ludox AM30, on complète ensuite la solution à 1 l par de l'eau. Le pH de la solution est de 2,5.

On revêt de manière classique des plaques d'acier standard de 100 mm x 70 mm d'un alliage de zinc/fer (Fe 0,5 %), on les active dans une solution d'acide nitrique à 5 ml/l, on les trempe pendant 180 secondes dans la solution de Cr^{3+} (température de la solution 25°C), on les rince et on les égoutte dans un courant d'air (température ambiante). Les plaques d'acier présentent un aspect noir uniforme. La teneur en chrome de la couche anticorrosive est comprise entre 2 et 4 mg/dm².

On trempe les plaques d'acier pendant 30 secondes environ dans la suspension aqueuse (de l'exemple 1) et on les sèche pendant 15 minutes environ dans un courant d'air chaud (70°C), on les porte pendant 24 h à 120°C (choc thermique) et ensuite on les soumet à un essai au brouillard salin suivant la norme DIN 50 021. Après 200 h, on n'observe pas de rouille blanche.

Exemple 6

On ajoute 35 g d'une solution de nitrate de chrome (teneur en chrome 11,5 %) dans 100 ml d'eau. On y ajoute 6,5 g de NaOH, 15 g d'acide oxalique et 2 g d'acide malonique. La température devient supérieure à 60°C. Après refroidissement à 25°C, on ajoute 2 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et on complète la solution à 1 l par de l'eau. On règle le pH à 1,5.

On revêt de manière classique des plaques d'acier standard de 100 mm x 70 mm d'un alliage de zinc/nickel (Ni 15 %) de 12 µm d'épaisseur, on les trempe pendant 75 secondes dans la solution de Cr^{3+} (température de la solution 25°C), on les rince et on les égoutte dans un courant d'air (température ambiante). Les plaques d'acier présentent un aspect noir uniforme. La teneur en chrome de la couche anticorrosive est de 2 mg/dm².

On trempe les plaques d'acier pendant 30 secondes environ dans la suspension aqueuse (de l'exemple 3) et on les sèche pendant 15 minutes environ dans un courant d'air chaud (70°C).

On porte alors les plaques pendant 1 h à 120°C (choc thermique), et on les soumet ensuite à un essai au brouillard salin suivant la norme DIN 50 021. Après 200 h, on n'observe pas de rouille blanche, et après 800 h on n'observe pas de rouille rouge.

REVENDICATIONS

1. Procédé de dépôt d'une couche noire anti-corrosive sur un alliage de zinc, caractérisé en ce qu'il consiste à traiter l'alliage de zinc dans une première étape de procédé par une solution aqueuse acide de Cr^{3+} , exempte de Cr^{6+} contenant un agent complexant ou plusieurs agents complexants, et à traiter l'alliage de zinc ainsi passivé dans une deuxième étape de procédé par une solution aqueuse contenant un polymère organique, un oxyde métallique anti-corrosif et éventuellement un pigment noir.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la première étape du procédé, le pH de la solution de Cr^{3+} va de 1 à 4.
3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que, dans la première étape du procédé, le pH de la solution de Cr^{3+} va de 1,0 à 3,0.
4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser comme agent complexant un phosphate, un hypophosphite, de l'acide citrique, de l'acide oxalique, de l'acide tartrique, de l'acide malonique, de l'acide maléique, de l'acide formique, de l'acide acétique, de l'acide lactique, de l'acide aminoacétique, de l'acide iminodiacétique ou de l'urée.
5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter dans la première étape du procédé à la solution de Cr^{3+} des ions Fe, Co, Mo et/ou Ni en une quantité de 0,001 mol/l à 0,1 mol/l.
6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter dans la première étape du procédé à la solution Cr^{3+} des particules colloïdales de dioxyde de silicium en une quantité pouvant

7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser comme polymères organiques des copolymères d'acrylate ou de méthacrylate, de la cire de polyéthylène ou des résines vinyliques.

5 8. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que qu'il consiste à utiliser comme oxydes métalliques anti-corrosifs du dioxyde de silicium, du dioxyde de titane ou des oxydes de terre rares.

9. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les oxydes métalliques anti-corrosifs se présentent sous forme d'une
10 suspension de nanoparticules.

10. Couche noire anti-corrosive sur un alliage de zinc, caractérisée en qu'elle comporte deux strates, qu'elle est préparée par un procédé suivant l'une des revendications 1 à 8, et que la première strate a un poids (exprimé en Cr) de 1 à 4 mg/dm².

15 11. Couche suivant la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle a une épaisseur comprise entre 1 μ et 4 μ .

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 janvier 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/07902 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ : B05D 7/14.
7/00, 3/10

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02376

(22) Date de dépôt international : 20 juillet 2001 (20.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0009716 25 juillet 2000 (25.07.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
COVENTYA [FR/FR]; 51, rue Pierre; F-92110 Clichy
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DUPRAT,
Jean-Jacques [FR/FR]; 20, rue des 3 Abbés; F-93700
Drancy (FR). THIERY, Lionel [FR/FR]; 20, rue Fernand

Pelloutier, F-92110, Clichy (FR). POMMIER, Nicolas
[FR/FR]; 17, rue Bonnet, F-92110, Clichy (FR). CHAR-
PENTIER, Anne [FR/FR]; 53, rue de St. Germain,
F-95240, Corneilles en Parisis (FR).

(74) Mandataires : EIDELSBURG, Albert etc.; Cabinet
Flechner, 22, Avenue de Friedland, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : BR, JP, US.

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale : 20 juin 2002

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: ANTICORROSIVE BLACK COATING ON ZINC ALLOY AND METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre : COUCHE NOIR ANTICORROSIVE SUR UN ALLIAGE DE ZINC ET SON PROCÉDE DE PRÉPARATION

(57) Abstract: The invention concerns a method for depositing an anticorrosive black coating on a zinc alloy which consists in treating the zinc alloy in a first step with an aqueous acid solution of Cr³⁺ containing one or several complexing agents and in treating the resulting passivated zinc alloy in a second step with an aqueous suspension containing organic polymers and anticorrosive metal oxides and black pigments. The invention also concerns a black anticorrosive coating with two layers on a zinc alloy, the first layer of the anticorrosive coating having a weight (in Cr) of 1 to 4 mg/dm².

(57) Abrégé : Procédé de dépôt d'une couche noire anticorrosive sur un alliage de zinc qui consiste à traiter l'alliage de zinc dans une première étape du procédé par une solution aqueuse acide de Cr³⁺ contenant un ou plusieurs agents complexants et à traiter l'alliage de zinc ainsi passivé dans une deuxième étape du procédé par une suspension aqueuse contenant des polymères organiques et des oxydes métalliques anticorrosifs et des pigments noirs. L'invention vise aussi une couche anticorrosive noire à deux strates sur un alliage de zinc, la première strate de la couche anticorrosive ayant un poids (en Cr) de 1 à 4 mg/dm².

WO 02/07902 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B05D7/14 B05D7/00 B05D3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B05D C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 839 931 A (NIHON HYOMEN KAGAKU KABUSHIKI) 6 May 1998 (1998-05-06) page 2, line 55 -page 3, line 10 page 4, line 25 - line 26 page 9, line 1 - line 5 examples 4,5,7,10,13 claims 1,7,9	1-6, 10, 11
Y	EP 0 507 194 A (NIPPON KOKAN KK) 7 October 1992 (1992-10-07) page 4, line 51 -page 6, line 9 page 7, line 51 -page 8, line 1 page 9, line 2 - line 6 page 9, line 24 - line 36 page 9, line 58 -page 10, line 8 ----- -/-	1-8, 10, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 January 2002

Date of mailing of the international search report

21/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Slombrouck, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No

PCT/TR 01/02376

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 995 816 A (SERMATECH INT INC) 26 April 2000 (2000-04-26) page 5, line 54 - line 57 page 2, line 18 - line 26 page 3, line 17 - line 19 page 4, line 3 - line 14 page 6, line 17 - line 29 examples 3,7 claims 1,7	1-8,10, 11
A	US 3 900 689 A (DEYRUP ALDEN J) 19 August 1975 (1975-08-19) claims 1,2,6,8,13	1,10
A	GB 2 097 024 A (HOOKER CHEMICALS PLASTICS CORP) 27 October 1982 (1982-10-27) examples 1,3,7,12-15,62,64-67	1,10
A	EP 0 970 757 A (NIPPANKENKYUSHO KK) 12 January 2000 (2000-01-12) page 4, line 2 - line 7 example E; tables 1,2 claims 1-3	1,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 01/02376

Follow-up of Box I.2

Claim 6 is complete, and was interpreted on the basis of example 5 (the only example which can support said claim), the colloidal particles of silicon dioxide being in that example in a proportion of 100g of AM30 Ludox dispersion per litre of final solution.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, in respect of which no search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination report (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the EPO policy when acting as International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/TR 01/02376

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0839931	A	06-05-1998	JP	10183364 A	14-07-1998
			EP	0839931 A2	06-05-1998
			EP	0922785 A2	16-06-1999
			US	6096140 A	01-08-2000
EP 0507194	A	07-10-1992	JP	2844953 B2	13-01-1999
			JP	4301083 A	23-10-1992
			CA	2063940 A1	30-09-1992
			DE	69201256 D1	09-03-1995
			DE	69201256 T2	05-10-1995
			EP	0507194 A1	07-10-1992
			KR	9705447 B1	16-04-1997
			US	5556715 A	17-09-1996
EP 0995816	A	26-04-2000	US	6224657 B1	01-05-2001
			EP	0995816 A1	26-04-2000
US 3900689	A	19-08-1975	FR	2089051 A5	07-01-1972
			AR	193554 A1	30-04-1973
			AT	314049 B	15-02-1974
			AT	326099 B	25-11-1975
			BE	765137 A1	01-10-1971
			BE	793092 A4	20-06-1973
			CA	991650 A1	22-06-1976
			CH	566955 A5	30-09-1975
			DE	2116299 A1	14-10-1971
			DE	2166244 A1	20-06-1973
			DE	2166737 A1	05-06-1975
			DE	2262735 A1	05-07-1973
			FR	2164810 A2	03-08-1973
			GB	1342910 A	10-01-1974
			GB	1414328 A	19-11-1975
			JP	48070689 A	25-09-1973
			JP	51052384 A	08-05-1976
			NL	7104452 A	05-10-1971
			NL	7217380 A	26-06-1973
			US	3787326 A	22-01-1974
			AT	1094672 A	15-10-1975
			IT	1045611 B	10-06-1980
			AT	513473 A	15-02-1975
			JP	53013615 B	11-05-1978
GB 2097024	A	27-10-1982	US	4359345 A	16-11-1982
			US	4359346 A	16-11-1982
			US	4359347 A	16-11-1982
			US	4349392 A	14-09-1982
			US	4367099 A	04-01-1983
			US	4384902 A	24-05-1983
			US	4359348 A	16-11-1982
			AU	541733 B2	17-01-1985
			AU	8263482 A	21-10-1982
			BE	892885 A1	18-10-1982
			BR	8202218 A	29-03-1983
			CA	1228000 A1	13-10-1987
			DE	3213384 A1	09-12-1982
			ES	511465 D0	16-11-1983
			ES	8401148 A1	16-02-1984
			FR	2504156 A1	22-10-1982

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02376

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2097024	A	HK 85586 A	21-11-1986
		IT 1147842 B	26-11-1986
		JP 1646513 C	13-03-1992
		JP 3010714 B	14-02-1991
		JP 57181379 A	08-11-1982
		MX 160353 A	12-02-1990
		NL 8201599 A ,C	16-11-1982
		SE 457642 B	16-01-1989
		SE 8202372 A	17-10-1982
		SG 67686 G	27-03-1987
		ZA 8202435 A	25-05-1983
EP 0970757	A	US 6203930 B1	20-03-2001
	12-01-2000	EP 0970757 A1	12-01-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demander internationale No

PCT/TR 01/02376

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B05D7/14 B05D7/00 B05D3/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B05D C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 839 931 A (NIHON HYOMEN KAGAKU KABUSHIKI) 6 mai 1998 (1998-05-06) page 2, ligne 55 - page 3, ligne 10 page 4, ligne 25 - ligne 26 page 9, ligne 1 - ligne 5 exemples 4,5,7,10,13 revendications 1,7,9	1-6, 10, 11
Y	EP 0 507 194 A (NIPPON KOKAN KK) 7 octobre 1992 (1992-10-07) page 4, ligne 51 - page 6, ligne 9 page 7, ligne 51 - page 8, ligne 1 page 9, ligne 2 - ligne 6 page 9, ligne 24 - ligne 36 page 9, ligne 58 - page 10, ligne 8 --- -/--	1-8, 10, 11

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 janvier 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/01/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, 1x 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Slombrouck, I

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar internationale No

PCT/FR 01/02376

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 995 816 A (SERMATECH INT INC) 26 avril 2000 (2000-04-26) page 5, ligne 54 - ligne 57 page 2, ligne 18 - ligne 26 page 3, ligne 17 - ligne 19 page 4, ligne 3 - ligne 14 page 6, ligne 17 - ligne 29 exemples 3,7 revendications 1,7 -----	1-8, 10, 11
A	US 3 900 689 A (DEYRUP ALDEN J) 19 août 1975 (1975-08-19) revendications 1,2,6,8,13 -----	1,10
A	GB 2 097 024 A (HOOKER CHEMICALS PLASTICS CORP) 27 octobre 1982 (1982-10-27) exemples 1,3,7,12-15,62,64-67 -----	1,10
A	EP 0 970 757 A (NIPPANKENKYUSHO KK) 12 janvier 2000 (2000-01-12) page 4, ligne 2 - ligne 7 exemple E; tableaux 1,2 revendications 1-3 -----	1,10

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

La revendication 6 n'est pas complète, et a été interprétée suivant l'exemple 5 (seul exemple pouvant supporter cette revendication), les particules colloïdales de dioxyde de silicium étant dans cet exemple dans une proportion de 100g de dispersion Ludox AM30 par litre de solution finale.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No

PCT/TR 01/02376

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0839931	A	06-05-1998	JP 10183364 A	14-07-1998
			EP 0839931 A2	06-05-1998
			EP 0922785 A2	16-06-1999
			US 6096140 A	01-08-2000
EP 0507194	A	07-10-1992	JP 2844953 B2	13-01-1999
			JP 4301083 A	23-10-1992
			CA 2063940 A1	30-09-1992
			DE 69201256 D1	09-03-1995
			DE 69201256 T2	05-10-1995
			EP 0507194 A1	07-10-1992
			KR 9705447 B1	16-04-1997
			US 5556715 A	17-09-1996
EP 0995816	A	26-04-2000	US 6224657 B1	01-05-2001
			EP 0995816 A1	26-04-2000
US 3900689	A	19-08-1975	FR 2089051 A5	07-01-1972
			AR 193554 A1	30-04-1973
			AT 314049 B	15-02-1974
			AT 326099 B	25-11-1975
			BE 765137 A1	01-10-1971
			BE 793092 A4	20-06-1973
			CA 991650 A1	22-06-1976
			CH 566955 A5	30-09-1975
			DE 2116299 A1	14-10-1971
			DE 2166244 A1	20-06-1973
			DE 2166737 A1	05-06-1975
			DE 2262735 A1	05-07-1973
			FR 2164810 A2	03-08-1973
			GB 1342910 A	10-01-1974
			GB 1414328 A	19-11-1975
			JP 48070689 A	25-09-1973
			JP 51052384 A	08-05-1976
			NL 7104452 A	05-10-1971
			NL 7217380 A	26-06-1973
			US 3787326 A	22-01-1974
			AT 1094672 A	15-10-1975
			IT 1045611 B	10-06-1980
			AT 513473 A	15-02-1975
			JP 53013615 B	11-05-1978
GB 2097024	A	27-10-1982	US 4359345 A	16-11-1982
			US 4359346 A	16-11-1982
			US 4359347 A	16-11-1982
			US 4349392 A	14-09-1982
			US 4367099 A	04-01-1983
			US 4384902 A	24-05-1983
			US 4359348 A	16-11-1982
			AU 541733 B2	17-01-1985
			AU 8263482 A	21-10-1982
			BE 892885 A1	18-10-1982
			BR 8202218 A	29-03-1983
			CA 1228000 A1	13-10-1987
			DE 3213384 A1	09-12-1982
			ES 511465 D0	16-11-1983
			ES 8401148 A1	16-02-1984
			FR 2504156 A1	22-10-1982

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/02376

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2097024	A	HK 85586 A	21-11-1986
		IT 1147842 B	26-11-1986
		JP 1646513 C	13-03-1992
		JP 3010714 B	14-02-1991
		JP 57181379 A	08-11-1982
		MX 160353 A	12-02-1990
		NL 8201599 A , C	16-11-1982
		SE 457642 B	16-01-1989
		SE 8202372 A	17-10-1982
		SG 67686 G	27-03-1987
		ZA 8202435 A	25-05-1983
EP 0970757	A	US 6203930 B1	20-03-2001
		EP 0970757 A1	12-01-2000